

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-223153

(43)Date of publication of application : 11.08.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
// H01M 4/04
H01M 4/58

(21)Application number : 11-021522

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC

(22)Date of filing : 29.01.1999

(72)Inventor : SHIGA TORU
AOKI YOSHIFUMI

(54) LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery indicating a good discharge characteristic when lithium manganese oxide having a spinel structure is used for a positive electrode, by containing a specific amount of malonic diester in organic electrolyte.

SOLUTION: Organic electrolyte contains 0.5-3.0 vol% of malonic diester. Preferably, the malonic diester is diethyl malonate or di-n-propyl malonate. Since the organic electrolyte contains the malonic diester, a cycle characteristic is greatly improved. The malonic diester decomposes on a negative electrode surface during charge, good coating for accelerating going in/out of lithium ions is formed. As solvent of 97-99.5% other than the malonic diester, for example, cyclic carbonate class such as ethylene carbonate, chain carbonate class such as dimethyl carbonate or diethyl carbonate, lactone class such as γ -buthrolactone, or composite solvent such as sulfolane is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-223153

(P2000-223153A)

(43) 公開日 平成12年8月11日 (2000.8.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 0 3
// H 0 1 M 4/04		4/04	A 5 H 0 1 4
4/58		4/58	5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-21522

(22) 出願日 平成11年1月29日 (1999.1.29)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 志賀 亨

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 青木 良文

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100079142

弁理士 高橋 祥泰 (外1名)

最終頁に続く

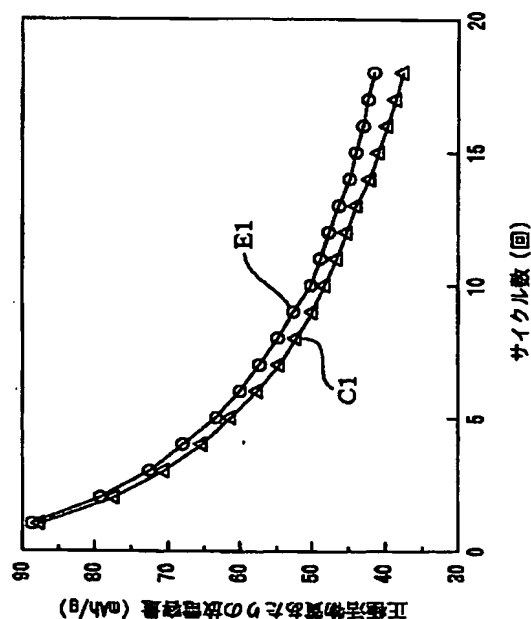
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物を正極に用いた場合において、優れた充放電特性を発揮することができるリチウムイオン二次電池を提供すること。

【解決手段】 スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物を含有する正極と、炭素材料を含有する負極と、有機電解液とからなる。有機電解液は、マロン酸ジエステルを体積で0.5～3.0%含有している。

(図1)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 スピネル構造を有するリチウムマンガ
 ン酸化物を含有する正極と、炭素材料を含有する負極と、
 有機電解液とからなるリチウムイオン二次電池におい
 て、上記有機電解液は、マロン酸ジエステルを体積で
 0.5～3.0%含有していることを特徴とするリチウ
 ムイオン二次電池。

【請求項2】 請求項1において、上記マロン酸ジエ
 ステルは、マロン酸ジエチル又はマロン酸ジ*n*-プロピル
 であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池、特
 に、有機電解液を改良して充放電サイクルを向上させた
 リチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来技術】近年、大気汚染などの環境問題から電気自
 動車の普及が叫ばれている。これに伴い、その電源である
 電池の高性能化が求められている。従来より、リチウ
 ム遷移金属複合酸化物よりなる正極と炭素材料よりなる
 負極、および有機電解液で構成されるリチウムイオン二
 次電池は高性能電池の一として知られており、エネルギ
 ー密度が高いという特徴がある。

【0003】リチウムイオン二次電池は既に携帯用電子
 機器などに実用化されている。しかし、この従来のリチ
 ウム二次電池は、正極として層状のリチウムコバルト酸
 化物を用いており、これを構成するコバルトのコストが
 高く、少資源であるという問題を抱えている。

【0004】一方、電気自動車では安価で資源の豊富な
 物質を用いて電池を構成することが重要であることから、
 層状のリチウムコバルト酸化物に代ってスピネル構
 造のリチウムマンガ酸化物が注目されている。しかし
 ながら、リチウムマンガ酸化物を正極に用いたリチウ
 ムイオン二次電池では、リチウムコバルト酸化物のリチ
 ウムイオン二次電池に比べて、充放電の繰返しとともに
 電池容量が著しく低下することが知られており、その
 充放電サイクル特性の改良が不可欠となっている。

【0005】

【解決しようとする課題】さて、充放電サイクルに伴う
 電池容量の低下の原因の一つに、リチウムイオンが充電
 された状態の負極と電解液中の溶媒が反応することによ
 り、放電できるリチウムイオンの一部が失活してしまう
 ことが挙げられている。また、失活したリチウムイオン
 は電気抵抗の大きなリチウム化合物の被膜となって負極
 活物質の表面に存在するため、他のリチウムイオンの出
 入りを妨げる。

【0006】現在広く用いられている電解液溶媒は、エ
 チレンカーボネートを中心とした高誘電率の環状カーボ
 ネートと、ジエチルカーボネートやジメチルカーボネ
 ートなどの低粘性の鎖状カーボネートとの複合系である。

しかしながら、これらの電解液系においても充電状態の
 負極と徐々に反応する。そこで、別の溶媒を用いること
 が数多く提案されている。例えば、酢酸メチルや酢酸エ
 チルなど、比較的安価なエステル系溶媒の可能性が議論
 されている。

【0007】しかしながら、エステル系溶媒は耐還元性
 に乏しく、リチウムイオンを吸蔵した負極と反応しやす
 い。そこで、カーボネート系溶媒と混合して用いられる
 ことが多い。例えば、酢酸エチルをカーボネート系溶媒
 と体積比で1:1又は3:2で混合し、LiCoO₂/
 天然黒鉛を電極とする電池が提案されている（特開平4
 -249071号公報）。また、酢酸メチルや酢酸ブチ
 ルを0.5～3.0%添加してLiCoO₂/炭素材料
 を電極とする電池の安全性を高める発明が提案されてい
 る（特開平7-320777号公報）。

【0008】また、特開平10-255836号公報に
 は、安息香酸エステルが溶媒の1～40%を占める電解
 液を用いると電池寿命が長くなるという提案がなされ、
 正極にリチウムコバルト酸化物、負極に天然黒鉛を用い
 た電池の実施例が示されている。しかしながら、スピ
 ネル構造のリチウムマンガ酸化物を正極とする電池に適
 用できるかはいずれも例示されていない。

【0009】一方、エステル系溶媒を単独で用いるケー
 スとして、エステル結合を分子内に2つ有するマロン酸
 ジエチルを溶媒として、リチウム金属と炭素材料よりな
 る電池が提案されている（特開平8-190932）。
 しかしながら、後述するように、リチウムマンガ酸化
 物と炭素材料よりなるリチウムイオン二次電池に適用し
 たところ、充電時に3.2V付近から分解反応が起こっ
 て多量のリチウムイオンが失活することが明らかになっ
 た。

【0010】本発明は、かかる従来の問題点を鑑みてな
 されたもので、スピネル構造を有するリチウムマンガ
 ン酸化物を正極に用いた場合において、優れた充放電特
 性を発揮することができるリチウムイオン二次電池を提
 供しようとするものである。

【0011】

【課題の解決手段】請求項1に記載の発明は、スピ
 ネル構造を有するリチウムマンガ酸化物を含有する正極
 と、炭素材料を含有する負極と、有機電解液とからなる
 リチウムイオン二次電池において、上記有機電解液は、
 マロン酸ジエステルを体積で0.5～3.0%含有して
 いることを特徴とするリチウムイオン二次電池にある。

【0012】本発明において最も注目すべきことは、上
 記有機電解液として、上記マロン酸ジエステルを上記特
 定量含有している電解液を用いることである。上記有機
 電解液は、溶媒と支持塩とより構成される。本発明は、
 この溶媒全体を100%とした場合に、これに体積で
 0.5～3.0%のマロン酸ジエステルを含有させる。

【0013】マロン酸ジエステルの含有量が0.5%未

満の場合にはリチウムイオン二次電池のサイクル特性の向上効果が少ないという問題がある。一方、3.0%を超える場合には充電時における溶媒の分解が大きくなって、かえってサイクル特性が劣化するという問題がある。

【0014】マロン酸ジエステルの具体例としては、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジ n -プロピル、マロン酸ジ i so-プロピル、マロン酸ジ n -ブチル、マロン酸ジベンジル等がある。これらのマロン酸ジエステルは、一種類単独で用いてもよいし、必要に

10 応じて2種以上用いてもよい。特に請求項2に記載の発明のように、上記マロン酸ジエステルはマロン酸ジエチル又はマロン酸ジ n -プロピルであることが好ましい。これらは、上記サイクル特性の向上に特に有効である。

【0015】マロン酸ジエステル以外の97~99.5%の溶媒は、例えば、すでに公知のエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート類、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルなどの鎖状カーボネート類、 γ -ブチロラクトン、 γ -ヘキサノラクトン、バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン

20 などのラクトン類、スルホラン、ブタンサルトン、プロパンサルトンなどの硫黄を含む溶媒などの混合溶媒を用いることができる。電解液の支持塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などがある。

【0016】また、上記正極のリチウムマンガ氧化物としては、公知の種々のもの、例えば、リチウムマンガンスピネル、リチウム過剰のリチウムマンガンスピネル、Mnの一部をNi、Al、Co、Fe、Mg等の異種金属で置換したリチウムマンガンスピネル、およびそ

30 れらの混合物などを用いることができる。上記負極の炭素材料には、例えば、公知の天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、生コークスを焼成したカーボン類などを用いることができる。

【0017】次に、本発明の作用につき説明する。本発明のリチウムイオン二次電池は、上記有機電解液として、上記特定量のマロン酸ジエステルを含有している。そのため、上記リチウムマンガ氧化物を正極に用いた場合にも、従来よりもサイクル特性が大きく向上する。

40 【0018】このサイクル特性向上の理由は定かではないが、充電時にマロン酸ジエステルが負極表面上で分解して、リチウムイオンの出入りを速やかにする良好な被膜をつくることにあると考えられる。以下、実施形態例を用いてこの作用効果を詳説する。

【0019】

【発明の実施の形態】実施形態例1

本発明の実施形態例にかかるリチウムイオン二次電池につき、1つの実施例E1と1つの比較例C1を用いて説明する。実施例E1にかかるリチウムイオン二次電池は、スピネル構造を有するリチウムマンガ氧化物を

有する正極と、炭素材料を含有する負極と、有機電解液とからなり、上記有機電解液は、マロン酸ジエステルを体積で0.5~3.0%含有している。以下、まずこの実施例E1および比較例C1の製造方法につき説明する。

【0020】(実施例E1) まず、リチウムマンガンスピネル $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ (本荘ケミカル製)を90重量部と、カーボンブラックTB5500 (東海カーボン製)を7重量部と、ポリ弗化ビニリデンPVDF (呉羽化学製)を7重量部とを、N-メチルピロリドンNMPに混ぜてスラリーを調製した。次いで、そのスラリーをアルミ箔上に塗工して加圧し、その後、乾燥して直径15mmの円盤に打ち抜くことにより、電極材の厚さが53 μm の正極を得た。

【0021】次に、球状人造黒鉛MCMB2528 (大阪ガスケミカル製)を95重量部と上記のPVDFを5重量部とを、NMPに混ぜてスラリーを調製した。そのスラリーを銅箔に塗工して加圧し、その後、乾燥して直径17mmの円盤に打ち抜いて、電極材の厚さが40 μm の負極を得た。

【0022】次に、1mol/L $\text{LiBF}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ (溶媒の体積混合比1:1、EC:炭酸エチレン、DEC:炭酸ジエチル) (富山薬品工業製)に、マロン酸ジエステルとしてのマロン酸ジ n -プロピル (東京化成製)を体積で1%加えた有機電解液を作製した。そして、この有機電解液と、上記正極および負極と、東燃化学製のポリエチレンセパレータとを用いて、電池容量約2mAhのコイン電池を作製した。

【0023】(比較例C1) 本比較例のリチウムイオン二次電池は、実施例E1における有機電解液の代わりに、マロン酸ジエステルを含まない電解液を用いた以外は実施例E1と同様にして作製した。

【0024】次に、本例では、実施例E1と比較例E1にかかるコイン電池 (リチウムイオン二次電池) のサイクル特性を測定した。充電条件は、各コイン電池を温度25℃の状態に置き、電流密度1.0mA/cm²の定電流で4.2Vまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で充電し、これらの充電時間が合計4時間となるようにした。また、放電条件は、充電完了後10分間休止した後、電流密度0.5mA/cm²の定電流で3.0Vまで放電するという条件にした。そして、この充電と放電とを繰り返してサイクル特性を測定した。

【0025】図1に各コイン電池のサイクル特性を示す。同図は、横軸にサイクル数を、縦軸に正極活物質当たりの放電容量 (mAh/g)をとったものである。同図より知られるごとく、有機電解液にマロン酸ジエステル (マロン酸ジ n -プロピル)を含有させてなる実施例E1は、マロン酸ジエステルを含有していない比較品C1よりも測定域全体にわたって放電容量が高く、サイクル特性に優れていることが分かる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)